

А.Д. Быков, Ю.Н. Пономарев, Л.Н. Сеница

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНО–ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Статья содержит обзор результатов комплексных исследований по спектроскопии высоких колебательно-вращательных состояний молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов. Экспериментальные исследования тонкой структуры спектров поглощения и параметров отдельных спектральных линий выполнены на высокочувствительных лазерных спектрофотометрах с многоходовыми газовыми кюветами, а также на широкополосных внутрирезонаторных и оптико-акустических лазерных спектрометрах. Измерения спектров проведены со спектральным разрешением $10^{-2} \dots 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, с пороговой чувствительностью к поглощению $10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ в видимой и фотографической ИК-области с общей шириной 3000 см^{-1} . Получена обширная информация о структуре энергетических уровней высоких колебательных состояний молекул; об интенсивностях спектральных линий, о коэффициентах уширения и сдвига линий поглощения водяного пара давлением посторонних газов и воздуха; освещены результаты измерений нелинейных спектроскопических эффектов, сопровождающих распространение в атмосфере интенсивного лазерного излучения.

Исследования спектров поглощения молекул, обусловленных переходами в высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния, становятся все актуальнее. Это связано, во-первых, с тем, что для уточнения параметров внутримолекулярного потенциала недостаточно информации, которую получают по спектрам ИК поглощения для основных колебательно-вращательных полос. Во-вторых, высокая плотность колебательно-вращательных состояний в области больших значений колебательного квантового числа V приводит к их сильному взаимодействию, возникновению внутримолекулярных резонансов различного типа, тем самым открывается возможность их изучения при регистрации тонкой структуры спектров. Для высоковозбужденных молекул изменяются характеристики их взаимодействия с окружением, что влияет на поведение контура линии поглощения (при уширении, сдвиге).

Практическая значимость количественной информации о спектрах поглощения атмосферных и примесных молекул для переходов из основного в высокие колебательно-вращательные состояния, занимающих видимый и фотографический ИК-диапазон, обусловлена тем, что в этом диапазоне работает большинство лазерных локаторов дистанционного контроля аэрозольного и газового состава, а также совокупности метеорологических параметров атмосферы.

Освоению этого диапазона до недавнего времени препятствовали невысокие спектральное разрешение и чувствительность классических спектрометров. Интенсивности линий, которые соответствуют переходам в высокие колебательные состояния, на 5–8 порядков меньше интенсивности линий в спектре основных полос поглощения. Для их регистрации потребовалось создание нового поколения спектральной аппаратуры — лазерных спектрометров с чувствительностью $10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ и спектральным разрешением $10^{-2} \dots 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Только с использованием такой аппаратуры стали возможными массовые исследования тонкой структуры слабых спектров молекулярного поглощения и параметров отдельных спектральных линий в области частот выше 8000 см^{-1} с целью изучения физики внутри- и межмолекулярных взаимодействий, получения надежной количественной информации для решения задач атмосферной оптики, локального и дистанционного газоанализа. Целью настоящей статьи является обзор результатов комплексных исследований по спектроскопии высоких колебательно-вращательных состояний молекул, в том числе атмосферных и загрязняющих атмосферу газов, выполненных в Институте оптики атмосферы СО АН СССР методами лазерной спектроскопии.

Экспериментальная техника абсорбционной лазерной спектроскопии

К числу наиболее распространенных и чувствительных методов лазерной спектроскопии относятся: лазерная спектрофотометрия с многоходовыми газовыми кюветами; внутрирезонаторная спектроскопия с использованием лазеров с широкой полосой генерируемых частот; оптико-акустическая лазерная спектроскопия с перестраиваемыми по частоте непрерывными и импульсными лазерами ИК диапазона. Физические основы этих методов можно найти в монографиях обзорного и специального плана [1–4]. Для практической реализации этих методов в институте создан лабораторный комплекс лазерных спектрометров, включающий в себя:

1) Широкополосные внутрирезонаторные лазерные спектрометры для скоростной панорамной регистрации спектров в спектральном интервале шириной до 200 см^{-1} . Эти спектрометры созданы на основе лазеров на стеклах с неодимом, жидкостных красителях и термостабильных F_2^+ и F_2^- центрах окраски в кристалле LiF. Общий спектральный диапазон, перекрываемый этими спектрометрами, достигает 4000 см^{-1} в области от 0,55 до 1,25 мкм. Характеристики внутрирезонаторных спектрометров приведены в табл. 1.

2) Лазерные спектрофотометры, построенные по классической схеме с внешними многоходовыми газовыми кюветами, базируются на перестраиваемых по частоте лазерах с узкой ($\leq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) линией излучения. Предназначены для проведения точных измерений абсолютных значений спектрального коэффициента поглощения с пороговой чувствительностью $10^{-5} \dots 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Высокая чувствительность обеспечивается применением многоходовых кювет длиной 3, 30 и 110 м, в которых реализуется путь пробега луча в исследуемом газе до 8000 м. Исследования проводятся в условиях надежного контроля температуры, давления и состава газовой смеси. Лазерные спектрофотометры на основе лазеров на рубине, александрите, стекле с неодимом и растворе красителя (табл. 1) оснащены системами контроля длины волны и автоматизированной обработки результатов измерений.

3) Оптико-акустические спектрометры позволяют работать с весьма малыми объемами исследуемого газа до нескольких куб. сантиметров с чувствительностью, лучшей чем другие абсорбционные методы. Многоканальные оптико-акустические спектрометры [5] особенно эффективны для исследования закономерностей изменения спектров и контуров отдельных линий поглощения в зависимости от изменения термодинамических характеристик и состава газа, а также характеристик (энергии, интенсивности, поляризации и т. д.) лазерного излучения. Техника оптико-акустической спектроскопии позволяет работать с лазерами видимого и ИК диапазонов без существенных изменений конструкции спектрометров и методики измерений. Характеристики оптико-акустических спектрометров для исследования спектров линейного и нелинейного поглощения содержатся в табл. 1.

Спектрометры различных типов взаимно дополняют друг друга, компенсируя отдельные, присущие каждому из них недостатки. Так, получивший в настоящее время наибольшее распространение для измерения абсолютных значений коэффициентов поглощения спектрофотометрический метод для регистрации спектров слабопоглощающих газов требует использования громоздких многоходовых кювет большого объема. Это затрудняет проведение оперативных измерений со сменой состава газовой смеси, что легко выполнимо с помощью внутрирезонаторных или оптико-акустических спектрометров, которые, в свою очередь, уступают в точности измерений коэффициентов поглощения спектрофотометрам. Оптико-акустическая техника более проста в реализации и эффективна в ИК области спектра, где фотоприемники излучения, используемые в спектрофотометрах и внутрирезонаторных спектрометрах, обладают низкой чувствительностью. Именно сочетание всех трех типов абсорбционной лазерной спектральной аппаратуры позволяет вести комплексные исследования по спектроскопии атмосферных газов и газовых загрязнений, получая всю совокупность необходимой информации.

Таблица 1

Характеристики лазерных спектрометров

Спектрометр (тип лазера)	Спектральная область, мкм	Спектральное разрешение, см^{-1}	Чувствительность к поглощению, см^{-1}	
Внутрирезонаторные лазерные спектрометры				
				Спектральный диапазон за импульс, см^{-1}
Стекло с неодимом	1,05—1,09	0,08	10^{-8}	20—100
F_2^+ LiF	0,89—0,96	0,08	10^{-7}	50—200
F_2^- LiF	1,09—1,25	0,08	$3 \cdot 10^{-8}$	50—300
Раствор красителя	0,55—0,61	0,05	$5 \cdot 10^{-7}$	50—100
Лазерные спектрофотометры				
				Длина оптического пути, м
Рубин	0,694	10^{-3}	10^{-8}	60—4000
Раствор красителя	0,56—0,64	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-9}$	60—8000
Александрит	0,71—0,8	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-8}	60—4000
Стекло с неодимом	1,05—1,09	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-7}	12—228
Оптико-акустические спектрометры с импульсными лазерами				
				Интенсивность излучения, $\text{Вт}/\text{см}^2$
Рубин	0,694	10^{-2}	10^{-9}	$\leq 10^8$
Стекло с неодимом	1,06	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-9}	$\leq 10^8$
Стекло с неодимом (2-я гармоника)	0,53	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-9}	$\leq 2 \cdot 10^7$
CO_2	10,6	10^{-1}	10^{-8}	$\leq 5 \cdot 10^7$

Экспериментальные исследования спектров поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов

Высокочувствительные широкополосные внутривибрационные спектрометры дали возможность зарегистрировать в спектральной области частот выше 8000 см^{-1} несколько тысяч новых линий поглощения, десятки неизвестных ранее колебательно-вращательных полос молекул H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_2 , NH_3 , HBr , H_2 и их изотопов.

На рис. 1 и табл. 2 приведены колебательно-вращательные полосы молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов, тонкая структура которых исследована на лазерных спектрометрах высокого разрешения $7 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ в области излучения лазеров на стекле с неодимом, на F_2^- и F_2^+ центрах окраски в кристалле LiF.

Таблица 2

Исследованные экспериментально колебательно-вращательные полосы

Молекула	Полоса	J_{max}	Число линий		
			зарегистрированных	новых	идентифицированных
H_2^{16}O	111—000	20	3800	1840	3420
	012—000				
	210—000				
	031—000				
	130—000				
	121—000				
	300—000				
	201—000				
	102—000				
	041—010				
H_2^{18}O	121—010	8	130	130	106
	111—000				
	012—000				
HDO	031—000	14	230	230	194
	012—000				
	310—000				
D_2O	121—000	6	100	100	68
	112—000				
	013—000				
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	10031—00001	60	310	80	310
	10032—00001				
	11131—01101				
	20032—00001				
	20033—00001				
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	21132—01101	38	72	30	72
	20031—00001				
	20032—00001				
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	20031—00001	40	60	60	60
	20032—00001				
	20033—00001				
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	20032—00001	26	48	48	48
N_2O	40 ⁰² —00 ⁰⁰	30	53	8	53
	2100 ⁰¹ —				
	—0000 ⁰⁰				
C_2H_2	1200 ⁰³ —	31	220	150	180
	—0000 ⁰⁰				
	2110 ⁰⁰ —				
	—0000 ⁰⁰				
	2110 ⁰¹ —				
C_2D_2	—0000 ⁰⁰	28	160	120	120
	2110 ⁰¹ —				
	—0000 ⁰¹				
	2111 ¹⁰ —				
	—0001 ¹⁰				
CH_4	0030—0000	12	490	450	300
$^{13}\text{CH}_4$	0030—0000	7	180	140	80

Остановимся на отдельных экспериментах, демонстрирующих эффективность методов лазерной спектроскопии и представляющих интерес для молекулярной спектроскопии и атмосферной оптики.

Спектры поглощения линейных молекул

В спектрах поглощения линейных молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, N_2O , C_2H_2 , C_2HD , C_2D_2 зарегистрированы новые колебательно-вращательные полосы с $\Delta V > 4$, разрешена вращательная структура Q-ветвей. Исследована Ферми-резонансная триада 2003 в различных изотопах углекислого газа. По совокупности полученных экспериментальных данных решена обратная спектроскопическая задача, идентифицированы колебательные переходы, определены значения энергии колебательно-вращательных уровней и спектроскопические постоянные молекул.

Исследования спектров поглощения горячих газов

Регистрация спектров поглощения молекулярных газов при высоких температурах предоставляет возможность более детального исследования структуры энергетических уровней молекул и температурной зависимости параметров спектральных линий. При нагреве исследуемого газа происходит обогащение его спектра за счет появления линий, соответствующих большим значениям квантового числа углового момента, линий «горячих» полос, ненаблюдаемых при обычных температурах. Эти измерения особенно актуальны для развития теории расчета спектров таких сложных квантовых систем, как молекулы типа асимметричного волчка, например, молекул H_2O , присутствие которых в атмосферном воздухе приводит к поглощению излучения практически во всех участках оптического диапазона спектра.

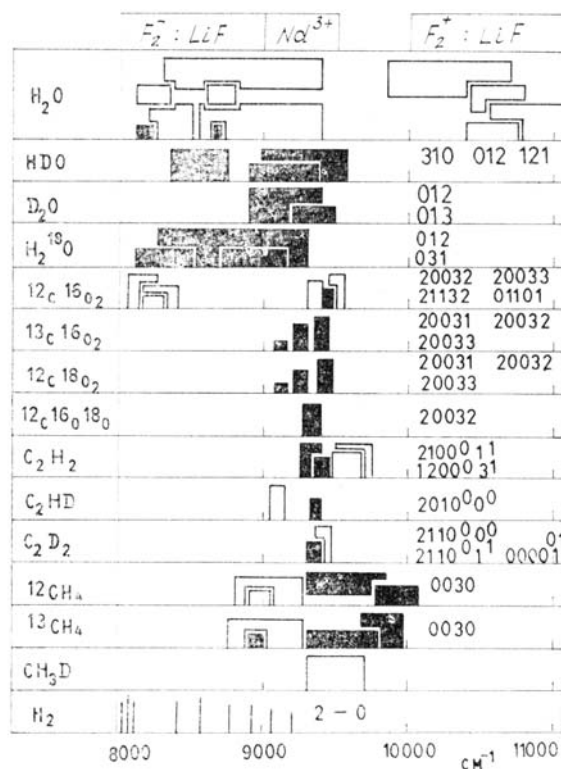


Рис. 1. Полосы поглощения молекул в области $8000 \dots 11100 \text{ см}^{-1}$, исследованные на высокочувствительных лазерных спектрометрах (затусованные фигуры — новые полосы поглощения)

Спектры поглощения $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, HDO, D_2O при температурах от 273 до 1073°K зарегистрированы на внутрирезонаторных спектрометрах с F-центрами окраски и стекле с неодимом в спектральных диапазонах $8200 \dots 8900$, $9100 \dots 9500$, $10100 \dots 11000 \text{ см}^{-1}$ [25–27]. Полученная запись спектра является более подробной, чем в работах [6, 7], где спектр нагретого водяного пара изучался методом Фурье-спектроскопии из-за большей чувствительности метода внутрирезонаторной спектроскопии. В исследованный спектральный диапазон около 1 мкм попадают полосы поглощения $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $3\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$, верхние колебательные состояния которых принадлежат 2-й гексаде взаимодействующих состояний $H_2^{16}O$. Анализ энергетического спектра этих состояний, а также определение вращательных и центробежных постоянных проведено в [8]. В спектре нагретого свыше 1000 K водяного пара появляется около 2000 новых линий поглощения. Значительная часть этих линий интерпретирована как линии полос, обусловленных переходами из основного колебательного состояния с большими значениями квантового числа J и «горячих» полос $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $4\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Для интерпретации зарегистрированных спектров использовались значения энергий уровней состояний 111 из [6, 7], спектроскопические параметры, а также значения энергий уровней состояний 121 и 041 [9], относящихся к первой декаде взаимодействующих колебательных состояний. Отметим, что в [9] представлены уровни энергии, найденные по спектру пропускания атмосферой солнечного излучения с точностью до $0,1 \text{ см}^{-1}$. Отнесение линий контролировалось по методу комбинационных разностей нижнего состояния.

Уровни энергии состояний 121 и 041 H_2^{16}O (в см^{-1})

J	K_a	K_c	121	041	J	K_a	K_c	121	041
0	0	0	10328,77		5	4	2	10996,30	10681,01
1	0	1	10352,05		5	4	1	10996,57	10681,11
1	1	1	10369,73		5	5	1	11158,49	
1	1	0	10375,61		5	5	0	11158,49	
2	0	2	10397,23		6	0	6	10761,03	10281,06
2	1	2	10410,16	9929,75	6	1	6	10762,00	10286,13
2	1	1	10427,69		6	1	5	10872,27	
2	2	1	10480,36	10039,45	6	2	5	10888,30	10458,05
2	2	0	10481,58	10040,31	6	2	4	10939,54	
3	0	3	10462,23	9970,75	6	3	4	11005,25	
3	1	3	10470,34	9990,50	6	3	3	11116,12	
3	1	2	10504,06	10028,90	6	4	3	11140,10	
3	2	2	10549,94		6	4	2	11140,14	
3	2	1	10555,74	10114,78	6	5	2	11301,16	
3	3	1	10650,06	10265,80	6	5	1	11301,17	
3	3	0	10650,21	10265,89	6	6	1	11493,03	
4	0	4	10544,96	10056,99	6	6	0	11493,03	
4	1	4	10549,41	10070,39	7	0	7	10894,52	10415,67
4	1	3	10607,65	10133,64	7	1	7	10894,76	
4	2	3	10641,74		7	1	6	11031,83	
4	2	2	10657,14		7	2	6	11041,30	
4	3	2	10745,15	10362,67	7	2	5	11116,47	
4	3	1	10746,16	10363,08	7	3	5	11170,32	
4	4	1	10877,39	10559,56	7	3	4	11192,17	
4	4	0	10877,39	10559,56	7	4	4	11306,73	
5	0	5	10644,65	10160,63	7	4	3	11308,50	
5	1	5	10646,77	10169,03	7	5	3	11467,94	
5	1	4		10262,39	7	5	2	11467,85	
5	2	4	10754,76	10320,76	7	6	2	11659,68	
5	2	3	10785,73	10346,39	7	6	1	11659,68	
5	3	3	10863,68	10483,39	7	7	1	11914,67	
5	3	2	10867,70	10485,49	7	7	0	11914,67	

В результате анализа высокотемпературных спектров поглощения H_2O найдено более 40 новых уровней энергии в состоянии 111 и около 20 уровней состояний 031, 130, 210, 012, отсутствующих в [6, 7]. Заново определены с высокой точностью (лучше $0,04 \text{ см}^{-1}$) уровни энергий в состояниях 121, 041 (табл. 3). В табл. 4 представлены оценки величин вращательных, центробежных и некоторых резонансных постоянных для состояний 041 и 121, найденные из решения обратной задачи. При решении обратной задачи в качестве исходных данных использованы энергии уровней до $J \leq 7$ из табл. 3, а также учтены резонансы Кориолиса между состояниями 121 и 022, 220, а также 041 и 140, 022. Обратная задача для состояний 1-й декады H_2O ранее не решалась; значения энергии уровней определялись только по измерениям центров линий в спектре атмосферного поглощения, выполненным с низким спектральным разрешением.

Таблица 4

Вращательные, центробежные постоянные состояний 121 и 041 H_2^{16}O (см^{-1})

Постоянная	121	041
E_0	10328,78	9833,56
A	32,350 ₂ (35)	47,161 ₁ (43)
B	14,624 ₄ (10)	15,040 ₁ (25)
C	8,6412 ₁ (73)	8,569 ₇ (21)
$\Delta_K \cdot 10^2$	9,57 ₃ (76)	46,98 ₈ (80)
$\Delta_{JK} \cdot 10^2$	-1,270 ₅ (74)	-1,32 ₉ (16)
$\Delta_J \cdot 10^3$	2,308 ₂ (97)	1,03 ₆ (42)
$\sigma_K \cdot 10^2$	1,168 ₂ (79)	1,06 ₃ (49)
$\sigma_J \cdot 10^3$	1,117 ₄ (75)	0,45 ₆ (34)
$H_K \cdot 10^3$	2,35 ₂ (54)	14,75 ₁ (33)
$H_{KJ} \cdot 10^4$	-1,47 ₅ (29)	-0,5
$L_K \cdot 10^5$	-7,9 ₇ (14)	-32,6
$P_K \cdot 10^6$	1,14 ₃ (13)	1,1

Резонансные постоянные

$$C_{xz}^{121-022} = -0,123₉(17)$$

$$C_{xz}^{041-140} = 0,081(14)$$

$$C_{xz}^{121-220} = -0,518₆(22)$$

Спектроскопические постоянные высоких колебательных состояний углекислого газа (см^{-1}) [28]

Состояние	ν_0	B	$D \cdot 10^7$
20032	9516,98 (2)	0,38048 (4)	1,4 (7)
20033	9388,97 (1)	0,38238 (5)	1,7 (3)
10031	8293,93 (2)	0,38086 (9)	1,4 (3)
10032	8192,54 (2)	0,38156 (7)	1,5 (2)
21132c	9478,12 (3)	0,38088 (3)	1,1 (7)
21132d	9478,11 (3)	0,38222 (3)	0,6 (9)
11132c	8135,89 (2)	0,38187 (8)	1,4 (8)
11132d	8135,90 (2)	0,38276 (8)	1,5 (7)

С ростом температуры резко изменяется картина спектра поглощения CO_2 . Уменьшается интегральная интенсивность полосы 20032←00001, а также интенсивности отдельных линий с $J < 20$, тогда как интенсивности линий с $J > 30$ возрастают. Интегральная интенсивность «горячей» полосы возрастает на порядок. Достигают уровня пороговой чувствительности спектрометра и обнаруживаются в спектре линии с очень высокими J ($J > 60$ для полосы 20032←00001 и $J \sim 40$ для полосы 21132←01101). Как и в случае с молекулами H_2O , результаты измерений высокотемпературного спектра CO_2 позволяют уточнить спектроскопические постоянные для верхних колебательных состояний углекислого газа (табл. 5).

Исследование индуцированного электрическим полем спектра поглощения молекулы водорода

Интерес к информации об энергетической структуре молекулы водорода обусловлен тем, что H_2 является простейшей молекулярной квантовой системой, на которой тестируются теоретические методы. Симметричная молекула H_2 не имеет электрического дипольного момента, поэтому она не имеет разрешенных спектров поглощения в основном электронном состоянии $^1\Sigma$. Запрещенные правилами отбора переходы в инфракрасном спектре H_2 становятся разрешенными во внешнем электрическом поле, которое индуцирует в молекуле электрический дипольный момент.

Исследования очень слабых линий поглощения полосы 2←0 с центральной частотой $\nu_0 = 8087 \text{ см}^{-1}$ выполнены на внутривибрационном спектрометре с неодимовым лазером. Кювета высокого давления с газом помещалась в электрическое поле конденсатора с напряженностью до $90000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Поле ориентировалось как параллельно, так и перпендикулярно плоскости поляризации лазерного излучения.

В эксперименте при давлении водорода 18 атм зарегистрированы следующие линии: S_2 (4) и S_2 (5). Ранее были измерены лишь линии S_2 (6)– S_2 (3) [10]. Используя значения энергии вращательных уровней нижнего колебательного состояния $\nu = 0$ и полученные в эксперименте данные, удалось определить энергии E_2 (6) и E_2 (7) колебательного состояния $\nu = 2$, то есть уровни с наибольшей (из измеренных) вращательной энергией молекулы H_2 . Сравнение полученных значений энергий с рассчитанными *ab initio* [11] показывает, что расчеты *ab initio* для молекулы H_2 в настоящее время достигли точности, сравнимой с точностью эксперимента. В то же время спектроскопические постоянные, определенные из высокоточных (лучше $0,001 \text{ см}^{-1}$) измерений линий S_2 (0)– S_2 (3) обладают плохой предсказательной способностью. Их использование для расчета положения центра следующих линий S_2 (4) и S_2 (5) дает ошибку $\sim 0,2$ и $1,27 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Исследования контуров линий поглощения атмосферных газов

Лазерные спектрометры с перестраиваемыми узкополосными лазерами, ширина спектра которых не превышает 10^{-2} см^{-1} , позволяют исследовать форму контура молекулярных линий поглощения при атмосферных условиях практически без аппаратных искажений, получая точную информацию о таких важных характеристиках линий поглощения, как интенсивность, полуширина, сдвиг линии давлением и т. д. Даже в случае близко расположенных или перекрывающихся линий спектрометры высокого разрешения дают возможность уверенного определения их характеристик. На рис. 2 приведены дублеты водяного пара в ближнем ИК диапазоне ($9343,6$; $9325,1$ и $9257,1 \text{ см}^{-1}$), записанные на лазерном спектрофотометре с неодимовым лазером.

Экспериментальные значения коэффициента поглощения $K(\nu_i)$ сопоставлялись с теоретическими значениями, соответствующими контуру Фойгта. Методом наименьших квадратов определялись значения интенсивности S , полуширины γ и центра линии ν_0 и соответствующие доверительные интервалы ΔS_α , $\Delta \gamma_\alpha$, $\Delta \nu_{0\alpha}$ для уровня вероятности α . Для надежной статистической обработки одной линии оказалось достаточным использовать от 20 до 30 значений $K(\nu_i)$ в контуре линии для каждой его реализации.

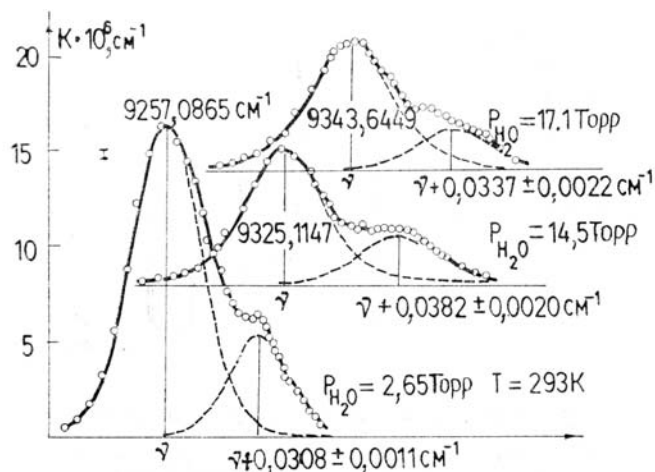


Рис. 2. Перекрывающиеся линии поглощения водяного пара в области 1,06 мкм: $\circ \circ \circ$ — эксперимент; — — — — фойтговские кривые, отвечающие разделенным линиям; ————— — результат подгонки суммы фойтговских контуров к эксперименту; | — стандартное отклонение

В области излучения лазера на стекле с неодимом на лазерном спектрофотометре с разрешением $\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$ [12] были измерены интенсивности 33 наиболее сильных линий поглощения водяного пара, принадлежащие полосам $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$. Интенсивности остальных, более слабых линий, попадающих в полосу генерации лазера на стекле в неодимом и недоступных для измерения спектрофотометрическим методом, были измерены на широкополосном внутривибрационном спектрометре с абсолютной калибровкой по ранее измеренным на спектрофотометре сильным линиям.

Двумя методами были измерены в общей сложности интенсивности более чем 100 линий H_2O , и по результатам измерений определены интегральные интенсивности полос и матричные элементы дипольных моментов переходов $111 \leftarrow 000$; $012 \leftarrow 000$.

На рис. 3 показан участок спектра поглощения атмосферного воздуха в области излучения неодимового лазера, который также затабулирован в банке спектральной информации GEISA [13]. Интенсивности линий, занесенные в банк GEISA, рассчитаны по модели жесткого волчка и в среднем в два раза завышены по сравнению с результатами эксперимента.

Эффективность сочетания при измерении интенсивностей большого количества линий поглощения в спектрах поглощения высоковозбужденных молекул точного, но недостаточно чувствительного и оперативного спектрофотометрического метода с высокочувствительным оптико-акустическим методом продемонстрирована в [14]. Авторы провели массовые относительные измерения интенсивностей линий поглощения полосы $401 \leftarrow 000 \text{ H}_2\text{O}$ оптико-акустическим методом. Последующее определение абсолютных значений интенсивностей наиболее сильных линий на лазерном спектрофотометре с 30-метровой многоходовой газовой кюветой позволило получить полную картину поглощения атмосферы в области 0,6 мкм.

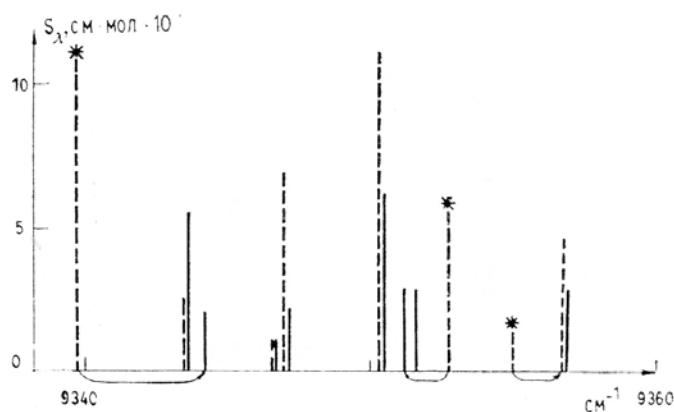


Рис. 3. Спектр поглощения атмосферы в области 9340 ... 9360 см^{-1} (————— — линии, измеренные на лазерных спектрометрах; — — — — данные банка данных [13]; * — линии с неправильной идентификацией)

С помощью лазерных спектрометров в ИОА СО АН СССР проведены многочисленные измерения коэффициентов уширения линий поглощения атмосферными газами [2–5], а в последнее время развернуты измерения сдвигов центров слабых линий с большими значениями V основного поглощающего компонента атмосферы H_2O в спектральных диапазонах, перспективных для лазерного зондирования. Коэффициент сдвига, наряду с коэффициентом уширения, содержит информацию о силах межмолекулярного взаимодействия, энергетических уровнях стационарных состояний, характеристиках сечения столкновения. Измерение сдвига спектральной линии давлением дает возможность определять молекулярные параметры и оценивать роль внутримолекулярных взаимодействий в формировании контура линии. Для молекулы H_2O экспериментальные данные по сдвигам центров линий в ИК диапазоне [15–20] не согласуются с расчетными значениями, приведенными в [20, 21].

Измерения сдвигов отдельных линий поглощения H_2O давлением воздуха в полосах 012 и 103 проводились на лазерном спектрофотометре с плавно перестраиваемым по частоте в течение импульса генерации кольцевым одноимодовым лазером на стекле с неодимом (разрешение $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$) и двухканальном оптико-акустическом спектрометре с узкополосным лазером на рубине (разрешение

$0,01 \text{ см}^{-1}$) по методике, описанной в [19, 29]. На рис. 4 представлены результаты эксперимента по наблюдению сдвига линии 694,38 нм H_2O давлением воздуха. В табл. 6 приведены результаты измерений, выполненных на описанных выше спектрометрах, и литературные данные для различных колебательно-вращательных полос. Они сопоставлены с результатами расчета по методу Андерсона—Цао—Карната (АЦК) [22].

Таблица 6

Коэффициенты сдвига центров линий $H_2^{16}O$ давлением воздуха (в ед. $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)

J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Расчет	Эксперимент	J''	K''_a	K''_c	J'	K'_a	K'_c	Расчет	Эксперимент
$\nu_2 + 2\nu_3$ (1,06 мкм) [29]								ν_2 (6,3 мкм) [15–17]							
6	1	6	7	2	5	–14	–12	5	0	5	6	3	4	4,7	4,4
6	4	3	7	5	2	–20	–20	5	4	2	6	5	1	–6,5	–7,0
6	5	2	7	6	1	–26	–34	5	4	1	6	5	2	–6,7	–7,0
7	4	3	8	5	4	–19	–12	6	4	3	7	5	2	–5,9	–5,9
5	5	0	6	6	1	–27	–16	6	4	2	7	5	3	–5,9	–6,0
5	5	1	6	6	0			14	1	14	15	0	15	0	15
6	6	1	7	7	0	–27	–27	15	1	15	16	0	16	–4,0	–3,3
6	6	0	7	7	1										
$2\nu_1 + \nu_3$ (0,94 мкм) [18]								$3\nu_1 + \nu_3$ (0,72 мкм) [20]							
3	0	3	2	0	2	–11	–11	4	0	4	3	0	3	–11	–15
3	2	2	2	2	1	–10	–10	4	3	2	4	3	1	–13	–13
3	1	2	2	1	1	–7	–8	3	3	0	3	3	1	–13	–16
3	2	1	2	2	0	–10	–8	3	3	1	3	3	0	–13	–13
4	1	4	3	1	3	–12	–14	2	2	1	2	2	0	–10	–10
4	0	4	3	0	3	–12	–12	1	1	0	1	1	1	–13	–15
$\nu_1 + 3\nu_3$ (0,69 мкм) [29]								$3\nu_1 + \nu_3$ (0,72 мкм) [20]							
4	1	4	5	1	5	–24	–18	4	2	3	4	2	2	–10	–13
4	0	4	5	0	5	–23	–26	2	1	2	2	1	1	–6	–8
3	2	1	4	2	2	–23	–23	4	1	4	4	1	3	–11	–9
								1	1	1	2	1	2	–8	–9
								1	0	1	2	0	2	–5	–3
								5	2	3	6	4	2	–11	–40

При вычислении сдвигов линий учитывалось диполь-квадрупольное взаимодействие, а также изотропная часть индукционного и дисперсионного потенциалов. При вычислении среднего дипольного момента, частот и вероятностей дипольных переходов в молекуле H_2O учитывались внутримолекулярные взаимодействия. Поляризуемость верхнего колебательного состояния H_2O определялась по сдвигу одной из линий полосы. При вычислении коэффициентов сдвигов центров линий оказалось также необходимым учесть распределение по относительным скоростям сталкивающихся молекул. Расчеты проведены отдельно для столкновений с молекулами азота и кислорода. Коэффициент сдвига для воздуха определялся согласно формуле

$$\delta(\text{возд.}) = 0,79 \delta(N_2) + 0,21 \delta(O_2).$$

Результаты измерений и расчетов хорошо согласуются (табл. 6), и по их совокупности можно сделать некоторые выводы.

Во-первых, метод АЦК позволяет правильно рассчитывать сдвиги линий и для случая уширения неполярными молекулами.

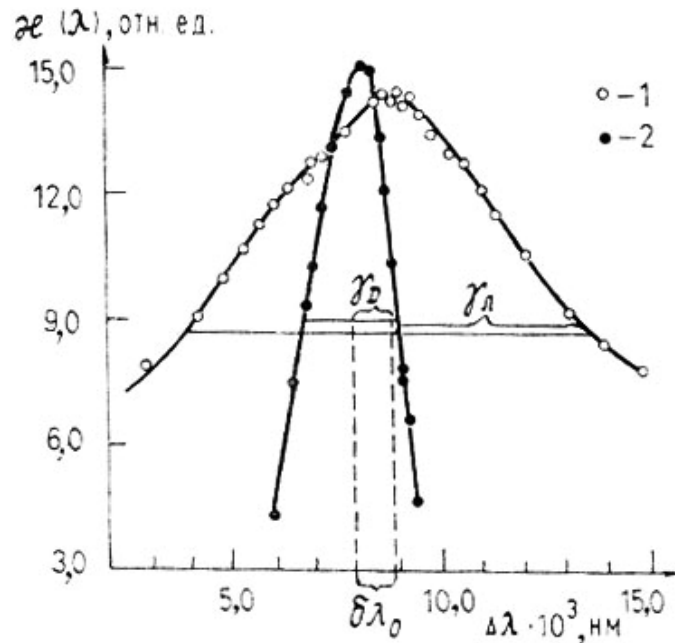


Рис. 4. Контуры линий поглощения паров H_2O при давлении 5 Торр (1) и смеси H_2O – воздух при общем давлении 760 Торр (2)

Во-вторых, для большей части линий H_2O давление воздуха сдвигает центр линии в красную сторону, что обусловлено увеличением поляризуемости молекулы воды с ростом колебательного квантового числа. Коэффициенты сдвига велики ($-0,034 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для полосы 012 и $-0,026 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для 0103). Их неучет, как показано в [12], может привести к значительной систематической погрешности при определении вертикальных профилей влажности методами резонансного зондирования.

Наконец, в величину сдвига линий H_2O воздухом существенный вклад вносят столкновения с молекулами кислорода.

Метод расчета коэффициентов сдвига центров линий воды в воздухе был использован для определения их температурной зависимости в интервале 200 ... 600°K. Расчеты проведены для всех перечисленных полос в табл. 6, а также линий вращательного спектра. На рис. 5а представлены температурные зависимости сдвигов некоторых линий полосы ν_2 и чисто вращательных линий.

Необходимо отметить, что сдвиг центров линий сложным образом зависит от температуры, что выражается, например, в необходимости применения «процедуры прерывания Андерсона» — численного способа определения, зависящего от температуры критического параметра b_0 [22]. Температурная зависимость определяется как частотой столкновений, так и вкладом адиабатических и неадиабатических эффектов столкновения. Поскольку изотропная часть потенциала сильно влияет на величину сдвига в колебательных полосах, то зависимость коэффициентов сдвига линий в ближней ИК и видимой части спектра может сильно отличаться от таковой для чисто вращательных переходов.

Проведенные расчеты показали, что коэффициенты сдвигов линий, как и коэффициенты уширения, уменьшаются с ростом температуры, что обусловлено уменьшением частоты столкновений, однако влияние температуры на сдвиг является сложным. Максимальное изменение сдвигов наблюдается в интервале от 200 до 350°K — коэффициенты сдвига могут меняться на 50% и более, для некоторых линий меняется знак сдвига. Температурная зависимость может быть немонотонной и некоторые кривые на рис. 5,а имеют выраженный экстремум.

На рис. 5,б приведена зависимость сдвига центра линии $\lambda = 0,69438 \text{ мкм}$ H_2O от высоты. Расчеты показали, что сдвиг центра этой линии с точностью до нескольких процентов может быть аппроксимирован выражением

$$\delta(T) = -0,0264 - (280/T)^{1,079}.$$

Расчеты проведены для двух моделей, соответствующих зимним и летним температурам умеренной зоны.

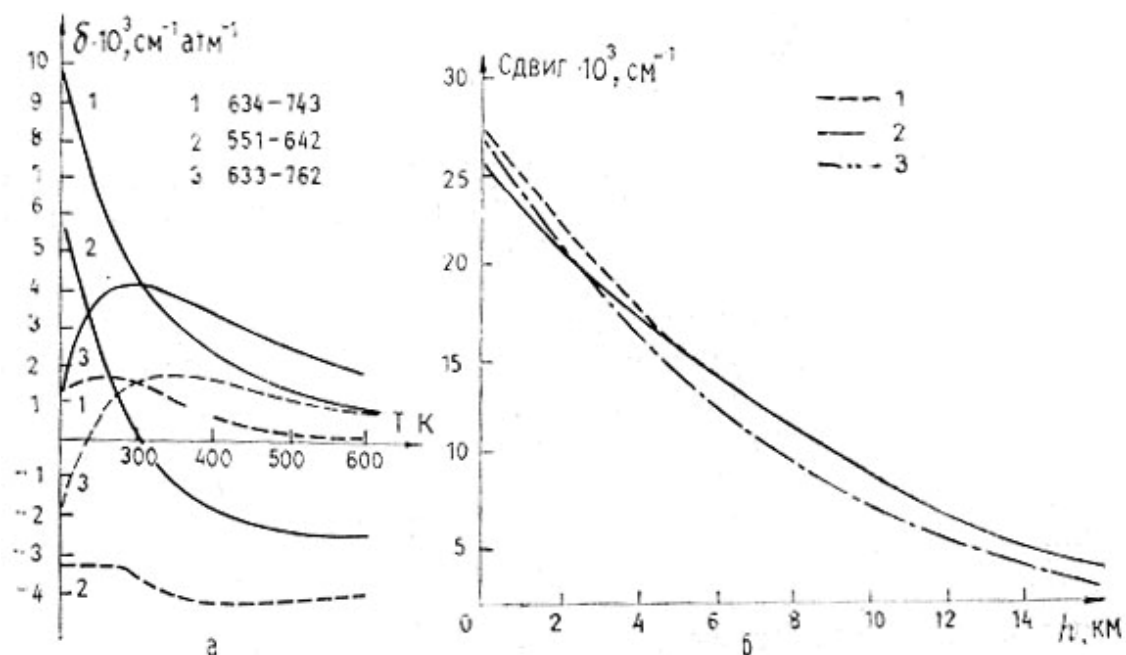


Рис. 5. а) Температурная зависимость коэффициентов сдвига линий полосы ν_2 (---) и вращательного спектра (—). б) Зависимость сдвига центра линии 0,694 мкм H_2O от высоты (1 — зима, 2 — лето, 3 — без учета температуры)

Исследования нелинейных эффектов при поглощении молекулярными газами

Этот цикл исследований проводится преимущественно методом нелинейной оптико-акустической спектроскопии [5] с использованием одно- и двухканальных спектрометров с мощными импульсными лазерами видимого и ИК диапазонов.

К числу основных представляющих интерес для атмосферной оптики результатов исследований спектров нелинейного поглощения H_2O и CO_2 следует отнести:

- измерение параметров насыщения (E_s — энергии в импульсе, при которой поглощаемая средней энергия уменьшается в два раза) для ряда колебательно-вращательных переходов в области 0,69 и 10,6 мкм (табл. 7);

- экспериментальное обнаружение отсутствия уширения контура линий поглощения H_2O в поле интенсивного излучения с линейной поляризацией при насыщении поглощения [5];

- существенную разницу в насыщении поглощательной способности в линиях поглощения H_2O при воздействии интенсивного излучения с линейной и круговой поляризацией [5];

- экспериментальное обнаружение уменьшения поглощательной способности атмосферного H_2O в области далекого крыла спектральной линии в поле интенсивного излучения CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм (рис. 6), обусловленное влиянием сильного электромагнитного поля лазерного излучения на потенциал межмолекулярного взаимодействия [23].

Таблица 7

Пороговые значения параметра насыщения E_s для линий поглощения атмосферного H_2O и CO_2

Поглощающая молекула	Длина волны линии поглощения, мкм	Давление воздуха, Торр	E_s , Дж/см ²
H_2O	0,694	760	15 ± 5
		500	$8 \pm 1,5$
		270	$3,2 \pm 0,5$
CO_2	10,60	100	$0,1 \pm 0,3$

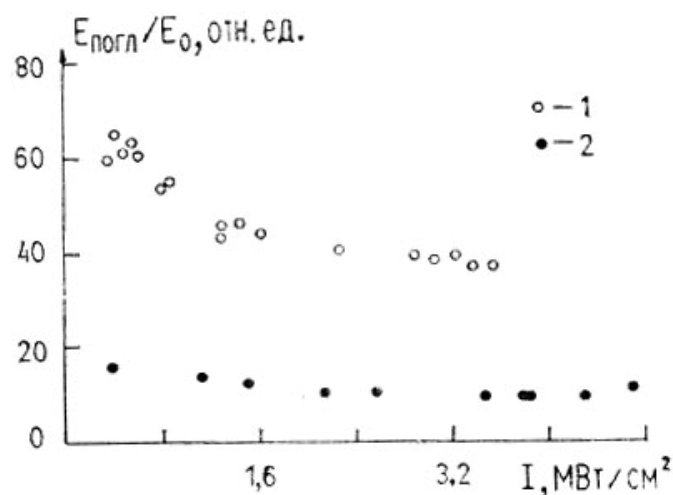


Рис. 6. Зависимость поглощательной способности паров H_2O в смеси с N_2 при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ Торр, $P_{\text{N}_2} = 760$ Торр (1); и чистого N_2 при $P_{\text{N}_2} = 10$ Торр (2)

Совокупность выполненных экспериментов позволила определить условия, для которых учет нелинейных спектроскопических эффектов при распространении интенсивного лазерного излучения необходим, и построить оптическую модель атмосферы для излучения CO_2 -лазера [24]. В этой модели учтены два эффекта, влияющие на величину коэффициента молекулярного поглощения воздуха:

- спектроскопический эффект насыщения на переходах P -ветви полосы $10^0 - 00^1$ атмосферного CO_2 , характеризующийся пороговой интенсивностью $I_s \sim 0,2 \dots 0,5$ МВт/см² [5];
- эффект «просветления» далекого крыла полосы 010 H_2O с пороговой интенсивностью $I_k \sim 2 \dots 3$ МВт/см² [23].

Заключение

Представленные результаты исследований спектров поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов имеют традиционный круг приложений. С одной стороны, полученные спектроскопические данные для возбужденных колебательно-вращательных состояний молекул являются исходной информацией для решения обратных задач по определению внутри- и межмолекулярного потенциала, параметров дипольного момента и т. д. [8, 12]. С другой стороны, результаты спектроскопических исследований составляют основу банка спектральных данных в области высоких частот, включающего положения центров линий, их интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига линий давлением. Совокупность высокоточной спектроскопической информации дает надежную основу для разработки оптических моделей молекулярной атмосферы как для источников неселективного широкополосного оптического излучения, так и для различных лазеров.

Возможности рассмотренных методов абсорбционной лазерной спектроскопии для спектроскопического обеспечения исследований по оптике атмосферы далеко не исчерпаны. Появление новых типов лазерных сред приводит к освоению новых спектральных диапазонов. Использование совокупности абсорбционных и флуоресцентных методов [2] позволяет получать информацию о всех механизмах потерь лазерного излучения в молекулярной среде. Разработка экспрессных методик регистрации обеспечивает исследование динамики поглощения и контроль содержания короткоживущих компонентов, таких как промежуточные продукты атмосферных химических реакций [3].

Наконец, техника лазерной спектроскопии является основой для создания высокопроизводительных газоанализаторов многокомпонентных газовых смесей и атмосферного воздуха.

1. Демтрёдер Д. Лазерная спектроскопия. — М.: Наука, 1985. — 608 с.
2. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю. Н. Спектроскопия атмосферы. — Л.: Гидрометеоиздат, 1987. — 247 с.
3. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Сеница Л.Н. Внутривибрационная лазерная спектроскопия. — Новосибирск: Наука, 1985. — 120 с.
4. Апипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии атмосферных газов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 128 с.
5. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 128 с.
6. Саму-Рейрет С., Flaud J.-M., Mailard J.-O., Quelachvili G. — Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 1641.
7. Flaud J.-M., Саму-Рейрет С., K.N. Rao et all. — J. Mol. Spectrosc., 1979, v. 75, p. 339.

8. Ulenikov O.N., Ushakova G.A. — J. Mol. Spectrosc., 1986, v. 117, p. 195.
9. Swensson J.M., Benedict W.S., Delbuille L. et al. — The solar spectrum from $\lambda = 7498$ to $\lambda = 12016 \text{ \AA}$. A table of measures and identification Liege 1970.
10. Bragg S.L., Brault J.W., Smith W.H. — Astrophys. J., 1982, v. 263, p. 999.
11. Shwartz C., Le Roy R.J. — J. Mol. Spectrosc, 1987, v. 121, p. 420.
12. Cherepanov V.P., Makushkin Yu.S., Kochanov V.P. et al. — J Mol. Spectrosc, 1985, v. 111, p. 173.
13. Chedin A., Husson N., Scott N.A. et al. The GEISA data bank 1984 version, Laboratoria de meteorologie dynamique du C. N. R. S., Internal note L. M. D. №127, 1986.
14. Antipov A.B., Вуков А.Д., Капитанов В.А. et al. — J Mol. Spectrosc, 1981, v. 89, p. 449.
15. Eng R.S., Calava A.R., Harman T.C. et al. — Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, p. 303.
16. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A. et al. — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 524.
17. Eng R.S., Kelley P. L., Galawa A.R. et al. — Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 653.
18. Giver L.P., Gentry B., Schwemmer G. et al. — JQSRT, 1982, v. 27, p. 423.
19. Zuev V.V., Пономарев Ю.Н., Solodov A.M. et al. — Optics Lett., 1985, v. 10. p. 318.
20. Bosenberg J. — Appl. Opt., 1985, v. 24, p. 3531.
21. Davies R.W., Oli B.A. — JQSRT, 1978, v. 20, p. 95.
22. Tsao C.J., Curnutte B. — JQSRT, 1962, v. 2, p. 41.
23. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н. и др. — ДАН СССР, 1983, т. 268, №5, с. 1105–1107.
24. Мицель Л.А., Пономарев Ю.Н., Фирсов К.М. — Изв. АН СССР, ФАО, 1987, т. 23, №2, с. 165–169.
25. Быков А.Д., Савельев В.Н., Сердюков В.И. и др. Спектр поглощения H_2^{18}O в коротковолновом диапазоне. — Труды 7 Всес. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск: Изд. ТФ СО АН СССР, 1986, ч. III, с. 115–117.
26. Вуков А.Д., Makushkin Yu.S., Serdyukov V.I. et al. — J. Mol. Spetrosc, 1984, v. 105, p. 397–409.
27. Вуков А.Д., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Solodov A.M. «High sensitive laser spectroscopy of highly-excited vibration-rotation states of water vapor». Abstracts of Tenth colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Dijon, 1987, p. 313.
28. Вандышева Г.А., Сердюков В.И., Синица Л.Н. — Оптика атмосферы, 1988, т. 1, №1, с. 46–52.
29. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. — Оптика атмосферы, 1988, т. 1, №1, с. 40–45.

Институт оптики атмосферы
ТФ СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
26 октября 1987 г.

A.D. Вуков, Yu.N. Пономарев, L.N. Sinitsa. **Laser Spectroscopy of High Vibration-Rotational Molecular States.**

The results of the comprehensive studies on the spectroscopy of high vibration-rotational molecular states inherent in the atmospheric gases and air pollutants are discussed. The fine structure of the absorption spectra and the isolated spectral line parameters were measured using high-sensitivity multipass absorption cell laser spectrophotometers and wide-band intracavity and optoacoustic laser spectrometers with a spectral resolution of 10^{-2} – 10^{-5} cm^{-1} , and minimum detectable absorption coefficients of 10^{-7} – 10^{-9} cm^{-1} in the visible and infra-red within a total bandwidth of 3000 cm^{-1} . Also investigated were spectral line intensities; pressure-broadening and shift of water vapor absorption lines; and nonlinear spectroscopic effects involved in the propagation of high-power laser radiation through the atmosphere.